

51

Int. Cl. 2:

G 01 N 31/10

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

FP-2 20. 11. 1979

24 DEC 1979

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

DE 27 14 939 B 2

11

21

22

43

44

Auslegeschrift 27 14 939

Aktenzeichen: P 27 14 939.9-52

Anmeldetag: 2. 4. 77

Offenlegungstag: 5. 10. 78

Bekanntmachungstag: 29. 11. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren und Vorrichtung zur Untersuchung der Wirksamkeit von festen Katalysatoren

71

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Alfranseder, Josef, 8261 Marktl; Rebsdatt, Siegfried, Dipl.-Chem. Dr., 8261 Burg; Mayer, Sigmund, 8261 Burgkirchen; Freiberg, Hans-Ulrich, 8262 Altötting

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DD 75 415

DE 27 14 939 B 2

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Untersuchung der Wirksamkeit eines festen Katalysators für Reaktionen zwischen gasförmigen Reaktionskomponenten während ihrer Umsetzung in technischem Maßstab, wobei die gasförmigen Reaktionskomponenten unter Reaktionsbedingungen durch die gefüllten Rohre eines Mehrrohrreaktors geführt werden, das gasförmige Umsetzungsprodukt aufgefangen und analysiert wird und aus der Analyse die Wirksamkeit des Katalysators ermittelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohr des Mehrrohrreaktors mit dem zu untersuchenden Katalysator gefüllt wird und das aus diesem Rohr austretende Umsetzungsprodukt getrennt von dem aus den anderen Rohren austretenden Umsetzungsprodukt aufgefangen wird.

2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, bestehend aus einem Mehrrohrreaktor mit Rohrleitung zum Auffangen des gasförmigen Umsetzungsproduktes, wobei die Rohre des Mehrrohrreaktors mit Katalysator gefüllt sind, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohr (5a) des Mehrrohrreaktors (1) den zu untersuchenden Katalysator enthält und dieses Rohr (5a) mit einer Rohrleitung (10) versehen ist, die von jener (3), mit der das Umsetzungsprodukt aus den anderen Rohren (5) aufgefangen wird, getrennt ist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Untersuchung der Wirksamkeit eines festen Katalysators für Reaktionen zwischen gasförmigen Reaktionskomponenten während ihrer Umsetzung in technischem Maßstab, wobei die gasförmigen Reaktionskomponenten unter Reaktionsbedingungen durch die gefüllten Rohre eines Mehrrohrreaktors geführt werden, das gasförmige Umsetzungsprodukt aufgefangen und analysiert wird und aus der Analyse die Wirksamkeit des Katalysators ermittelt wird.

Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Es ist schon seit langem bekannt, daß viele für die chemische Industrie sehr bedeutungsvolle Produkte, wie beispielsweise Äthylenoxid, Vinylchlorid und Methanol, im technischen Maßstab in Mehrrohrreaktoren aufgrund einer heterogen-katalysierten Gasphasenreaktion hergestellt werden. Dabei ist der feste Katalysator in viele einzelne Rohre eingefüllt, die zu einem Bündel zusammengefaßt und von einem Wärmeträgermedium umgeben sind. Die umzusetzenden Ausgangsstoffe (Reaktionskomponenten) und evtl. Hilfsstoffe treten gasförmig an einem Ende des Mehrrohrreaktors ein, beim Durchströmen der einzelnen Rohre findet in diesen unter Reaktionsbedingungen die Umsetzung statt, und das gasförmige Umsetzungsprodukt tritt am anderen Ende des Reaktors aus den einzelnen Rohren aus und verläßt gesammelt den Mehrrohrreaktor. Auch die Mehrrohrreaktoren selbst sind schon seit langem allgemein bekannter Stand der Technik (Ost-Rassow, Lehrbuch der chemischen Technologie, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, 1965, Band 2, 27. Auflage, Seiten 1002, 1091 und 1103).

Es ist ferner bekannt, daß Untersuchungen an neu entwickelten Katalysatoren für die genannten Gasphasenreaktionen in kleinen Laborapparaturen durchge-

führt werden (Zeitschrift »Chemie-Technik«, 4. Jahrgang, 1975, Nr. 12, Seiten 443 bis 448; deutsche Offenlegungsschrift 24 48 449, insbesondere Seiten 26, 27 und 36, 37). In diesen Apparaturen wird zum Beispiel die Wirksamkeit neu entwickelter Katalysatoren unter dem Einfluß verschiedener Variablen, wie Gaszusammensetzung, Temperatur, Druck, Zusatz von Promotoren und dergleichen mehr, untersucht und geprüft.

Aus der DD-PS 75 415 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung bekannt, womit es möglich ist, auch große Katalysatorkörper unter Reaktionsbedingungen zu prüfen, ohne daß die Katalysatorkörper zerkleinert werden müssen, was bei Laborapparaturen in der Regel der Fall ist. Dabei wird der zu prüfende Katalysator in einem Reaktor mit einem oder mehreren, für das Durchleiten der gasförmigen Reaktionskomponenten und für die Aufeinandererschichtung der Katalysatorkörper speziell ausgerüsteten Rohre eingefüllt, der Reaktor unter Reaktionsbedingungen betrieben und das gasförmige Umsetzungsprodukt aufgefangen und analysiert. Aus den Analysendaten werden die zu untersuchenden Eigenschaften ermittelt.

Mit diesem bekannten Verfahren und der Vorrichtung dazu ist es möglich, insbesondere auch große Katalysatorkörper in labormäßiger oder halbertechnischer Weise zu untersuchen, die ermittelten Werte lassen jedoch keinen eindeutigen Schluß zu, wie sich der untersuchte Katalysator während der großtechnischen Produktion in den dafür üblichen Mehrrohrreaktoren verhalten wird.

Die Übertragung der Ergebnisse aus Laborapparaturen in den technischen Maßstab ist bekanntlich äußerst risikoreich. In einer halbertechnischen Anlage lassen sich zwar die Reaktionsbedingungen bei der großtechnischen Produktion besser simulieren als in einer Laborapparatur, jedoch können die dabei gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen nicht ohne weiteres auf den großtechnischen Bereich übertragen werden. Dies gilt besonders für die großtechnisch durchgeführte Äthylenoxid-Synthese (deutsche Offenlegungsschrift 21 59 346, Seiten 2 bis 13, insbesondere Seiten 12, 13 und 23, 24).

Äthylenoxid wird großtechnisch nach dem Direktoxidationsverfahren aus Äthylen und Sauerstoff unter Verwendung von Silber-Katalysatoren hergestellt (Zeitschrift »Hydrocarbonprocessing«, Jahrgang 1973, Heft November, Seiten 129 bis 132).

Die Untersuchung neu entwickelter Katalysatoren, beispielsweise für die Äthylenoxid-Synthese, in Laborapparaturen oder in halbertechnischen Anlagen hat auch den Nachteil, daß sich die von verschiedenen Stellen in Veröffentlichungen beschriebenen Ergebnisse untereinander nicht oder nur mit vielen Vorbehalten vergleichen lassen. Aus den veröffentlichten Daten läßt sich demnach nicht mit Sicherheit entscheiden, welcher der in verschiedenen Veröffentlichungen beschriebenen Katalysatoren besser ist. Dies ist nur durch direkten Vergleich in einer Versuchsanlage unter völlig identischen Bedingungen möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, womit es möglich ist, Untersuchungen an festen Katalysatoren für heterogen-katalysierte Gasphasenreaktionen, insbesondere für die Herstellung von Äthylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren, während der technischen Produktion in einem Mehrrohrreaktor durchzuführen.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß

Rohr des Mehrrohrreaktors mit dem zu untersuchenden Katalysator gefüllt wird und das aus diesem Rohr austretende Umsetzungsprodukt getrennt von dem aus den anderen Rohren austretenden Umsetzungsprodukt aufgefangen wird.

Die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht aus einem Mehrrohrreaktor mit Rohrleitung zum Auffangen des gasförmigen Umsetzungsproduktes, wobei die Rohre des Mehrrohrreaktors mit Katalysator gefüllt sind, und ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohr des Mehrrohrreaktors den zu untersuchenden Katalysator enthält und dieses Rohr mit einer Rohrleitung versehen ist, die von jener, mit der das Umsetzungsprodukt aus den anderen Rohren aufgefangen wird, getrennt ist.

Mit dem Verfahren und der Vorrichtung gemäß der Erfindung ist also eine Methode gefunden worden, mit der sich Untersuchungen bezüglich der Wirksamkeit von festen Katalysatoren für heterogene Katalyse in der Gasphase direkt an den für eine großtechnische Produktion eingesetzten Mehrrohrreaktoren während ihres Betriebes durchführen lassen.

Gemäß Erfindung wird der zu untersuchende Katalysator in ein Rohr des Mehrrohrreaktors gefüllt, wobei es gleichgültig ist, welches der vielen Rohre im Mehrrohrreaktor gewählt wird (dieses Rohr wird, sofern es erforderlich ist, vorher frei gemacht, indem die darin befindliche Katalysatorfüllung entleert wird). Sollen gleichzeitig mehrere verschiedene Katalysatoren untersucht werden, so ist jeder einzeln in je ein Rohr des Mehrrohrreaktors einzufüllen.

Das Auffangen des gasförmigen Umsetzungsproduktes, das aus dem Rohr, das mit dem zu untersuchenden Katalysator gefüllt ist, austritt, erfolgt vorzugsweise über eine an das Rohr angeschlossene oder mit ihm verbundene Rohrleitung, die den Gasstrom oder einen Teil davon aufnimmt und aus dem Mehrrohrreaktor herausleitet. Im Falle, daß mehrere Rohre des Mehrrohrreaktors mit einem zu untersuchenden Katalysator gefüllt sind, ist jedes dieser Rohre mit einer Rohrleitung, wie oben beschrieben, versehen. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn der Durchmesser der Rohrleitung (Probenahmeleitung) um 20 bis 70%, vorzugsweise um 30 bis 50%, kleiner ist als der des Reaktorrohres, dessen Gasstrom aufgefangen wird. Dabei wird die Rohrleitung in das Rohr des Mehrrohrreaktors einfach etwas eingeschoben oder an dieses Rohr bis auf einen kurzen Abstand dazu, vorzugsweise bis auf etwa 3 bis 5 mm, herangeschoben und in dieser Stellung fixiert. Im Hinblick auf die beispielsweise bei der industriellen Produktion von Äthylenoxid gebräuchlichen Mehrrohrreaktoren beträgt der innere Durchmesser der Rohrleitung (Probenahmeleitung) 2 bis 20 mm, bevorzugt 3 bis 15 mm, insbesondere 4 bis 12 mm. Bei einer Rohrleitung, die die genannten inneren Durchmesser besitzt, ist die aufgefangene Gasmenge (Probe) so klein im Vergleich zu der aus dem Rohr des Mehrrohrreaktors (an dem die Rohrleitung angeschlossen ist) austretenden Gesamtgasmenge, daß die Gefahr des Ansaugens von Gas (Falschgas), das aus den umgebenden Rohren des Mehrrohrreaktors austritt, nicht besteht. Andererseits ist der Querschnitt der Probenahmeleitung klein im Vergleich zum Querschnitt der Rohre im Mehrrohrreaktor, so daß insgesamt die Gasgeschwindigkeit in dem Reaktorrohr (an dem die Probenahmeleitung angeschlossen ist) mit der Gasgeschwindigkeit der anderen Rohre vergleichbar ist.

Am Ende der aus dem Reaktor beispielsweise mittels eines Stutzens herausgeführten Probenahmeleitung ist zweckmäßigerweise ein Probenahmeventil angebracht. Durch Öffnen dieses Ventils kann die Gasprobe aus dem unter Druck stehenden Reaktor entnommen werden. Durch die erfindungsgemäße Anordnung der Probenahmeleitung unmittelbar am Gasausgang eines Reaktorrohres ist gewährleistet, daß nur Gas aus diesem einzelnen Reaktorrohr aus dem Probenahmeleitungsrohr kommt.

Die Analyse des mit der oder mit den Probenahmeleitungen aufgefangenen Gasstromes und ebenso die Analyse des aus allen anderen Rohren des Mehrrohrreaktors austretenden Gasstromes (Umsetzungsproduktes) erfolgt gaschromatographisch. Aus den Analysenwerten kann leicht und schnell die Wirksamkeit des zu untersuchenden Katalysators oder der zu untersuchenden Katalysatoren berechnet werden. Die Wirksamkeit (Aktivität) von festen Katalysatoren wird vorzugsweise mit Hilfe der kinetischen Kenngrößen, Umsatzgrad oder Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt (Zeitschrift »Chemie-Technik«, 4. Jahrgang 1975, Nr. 12, Seiten 443 bis 448).

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt auf der Hand. Man füllt einfach in mit Probenahmeleitungen versehene Rohre des (im Betrieb befindlichen) Mehrrohrreaktors den oder die zu prüfenden Katalysatoren ein. Da die Bedingungen für alle Rohre im Mehrrohrreaktor gleich sind, läßt sich die Wirksamkeit der zu prüfenden Katalysatoren untereinander sowie mit dem Durchschnitt des Reaktors direkt, und zwar unter technischen Betriebsbedingungen vergleichen. Es ist also absolut gewährleistet, daß alle Katalysatoren in den Versuchsrohren unter identischen Bedingungen bezüglich Gaszusammensetzung, Kühlmitteltemperatur, Druck und Inhibitorzusatz verglichen werden und daß ihre Wirksamkeit unter Betriebsbedingungen ermittelt wird.

Mit dem folgenden Beispiel und an Hand einer Zeichnung soll die vorliegende Erfindung näher erläutert werden.

Fig. 1 zeigt einen, für die technische Produktion von Äthylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren gebräuchlichen Mehrrohrreaktor mit angebrachter Rohrleitung (Probenahmeleitung) gemäß Erfindung.

Fig. 2 zeigt eine detaillierte Ansicht der Probenahmeleitung und ihrer Anbringung am Mehrrohrreaktor.

Fig. 3 zeigt die Meßergebnisse mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung und dem erfindungsgemäßen Verfahren an zwei verschiedenen wirksamen Silberkatalysatoren im Vergleich zum Stand der Technik, d. i. Probenahme am Auslaßstutzen des Mehrrohrreaktors.

Der Mehrrohrreaktor 1 trägt den üblichen Einlaßstutzen 2 (Strömungsrichtung des Gasgemisches in Pfeilrichtung) und Auslaßstutzen 3 mit Mannloch (Mannlochdeckel) 4. Im Inneren des Mehrrohrreaktors 1 befinden sich die einzelnen, mit Katalysator gefüllten Reaktorrohre 5, wobei unterhalb dieser Rohre das Metallgewebe 6, gestützt durch die Trägerplatte 7, angeordnet ist. Die Trägerplatte 7 ist mittels der Schrauben 8 am Rohrboden 9 des Mehrrohrreaktors 1 befestigt.

An das Reaktorrohr 5a, mit dem zu untersuchenden Katalysator, ist die Probenahmeleitung 10 angeschlossen; diese ist mit dem Ventil 11 absperrenbar. Die Probenahmeleitung 10 wird durch den Mannlochdeckel 4 über den Stutzen 12 herausgeführt. Zur atmosphärischen Abdichtung ist im Blinddeckel 13 des Stutzens 12

eine Stopfbuchsichtung 14 eingesetzt. Die Rohrleitung 10 ist mit dem Bügel 15 und den Schrauben 16 an der Trägerplatte 7 derart befestigt, daß sie an das Metallgewebe 6, in der Mitte des Rohres 5a liegend, bündig anschließt. Der Durchmesser der Probenahmeleitung 10 beträgt bei der vorliegenden Ausführungsform etwa 15 mm und der Durchmesser der Rohre 5 (5a) liegt bei etwa 30 mm (ein für Mehrrohrreaktoren zur technischen Herstellung von Äthylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren übliches Maß).

Ausgegangen wird von einem Äthylenoxid-Mehrrrohrreaktor mit etwa 3000 Rohren, die mit einem üblichen Silber-Trägerkatalysator gefüllt sind (vgl. Fig. 1). Der Mehrrohrreaktor ist Bestandteil einer Großanlage für die Herstellung von Äthylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren und der eingefüllte Silber-Trägerkatalysator ist seit neun Jahren in der Anlage (solche Mehrrohrreaktoren sowie die großtechnische Herstellung von Äthylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren im einzelnen sind in Hydrocarbon Processing, November 1973, Seite 130, ausführlich beschrieben).

Zwei gebräuchliche (am Markt erhältliche), neue, d. h., noch ungebrauchte Silber-Trägerkatalysatoren für die technische Produktion von Äthylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren werden gemäß vorliegender Erfindung auf ihre Wirksamkeit hin untersucht. Dabei kommt es weder auf die Zusammensetzung der Katalysatoren noch auf irgendwelche Details der Großanlage bzw. des Produktionsverfahrens an. Mit dem Beispiel an einem Äthylenoxid-Mehrrrohrreaktor soll die Anwendbarkeit und Durchführung im einzelnen der erfindungsgemäßen Probenahme beim Gasstrom-Ausgang einzelner Rohre des Mehrrohrreaktors, der für

die heterogene Katalyse in der Gasphase im technischen Maßstab eingesetzt wird, demonstriert werden. Als Maß für die Wirksamkeit der Katalysatoren wird der Umsatz und die Ausbeute herangezogen. Danach ist die Wirksamkeit um so größer, je höher die Ausbeute bei einem gegebenen Umsatz ist.

Zwei Rohre des Mehrrohrreaktors werden entleert und je ein Rohr mit zu untersuchendem Katalysator gefüllt. An den beiden Rohren werden (jeweils an der Seite des Gasstrom-Austritts) Probenahmeleitungen montiert (vgl. Fig. 1 und 2). Am Auslaßstutzen des Mehrrohrreaktors sowie an den beiden Probenahmeleitungen werden Gasproben genommen und diese gaschromatographisch untersucht. Aus den Analysenwerten wird der Umsatz an Äthylen sowie die erzielte Selektivität errechnet. Die Probenahmen und gaschromatographischen Messungen werden in einem Zeitraum von mehreren Wochen unter den gegebenen wechselnden Betriebsbedingungen durchgeführt. Alle Änderungen, z. B. beim Anlagendurchsatz, bei der Reaktionsgas-Zusammensetzung, schlagen sich in der absoluten Höhe der Werte nieder. Das erwartete Ergebnis, daß nämlich der neue Katalysator eine bessere Wirksamkeit besitzt als der bereits neun Jahre in Betrieb befindliche, zeigt sich in einer über den gesamten Meßzeitraum reproduzierbar deutlich höheren Ausbeute bei leicht verbessertem Umsatz. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 dargestellt: Unter »Durchschnitt Reaktor« werden die Untersuchungsergebnisse der Gasproben am Auslaßstutzen des Mehrrohrreaktors verstanden. Mit »Reaktorrohr 1« und »Reaktorrohr 2« sind jene Reaktorrohre bezeichnet, in die die beiden zu untersuchenden Katalysatoren eingefüllt worden sind.

Hierzu 3 Blatt Zeichnungen

Fig. 2

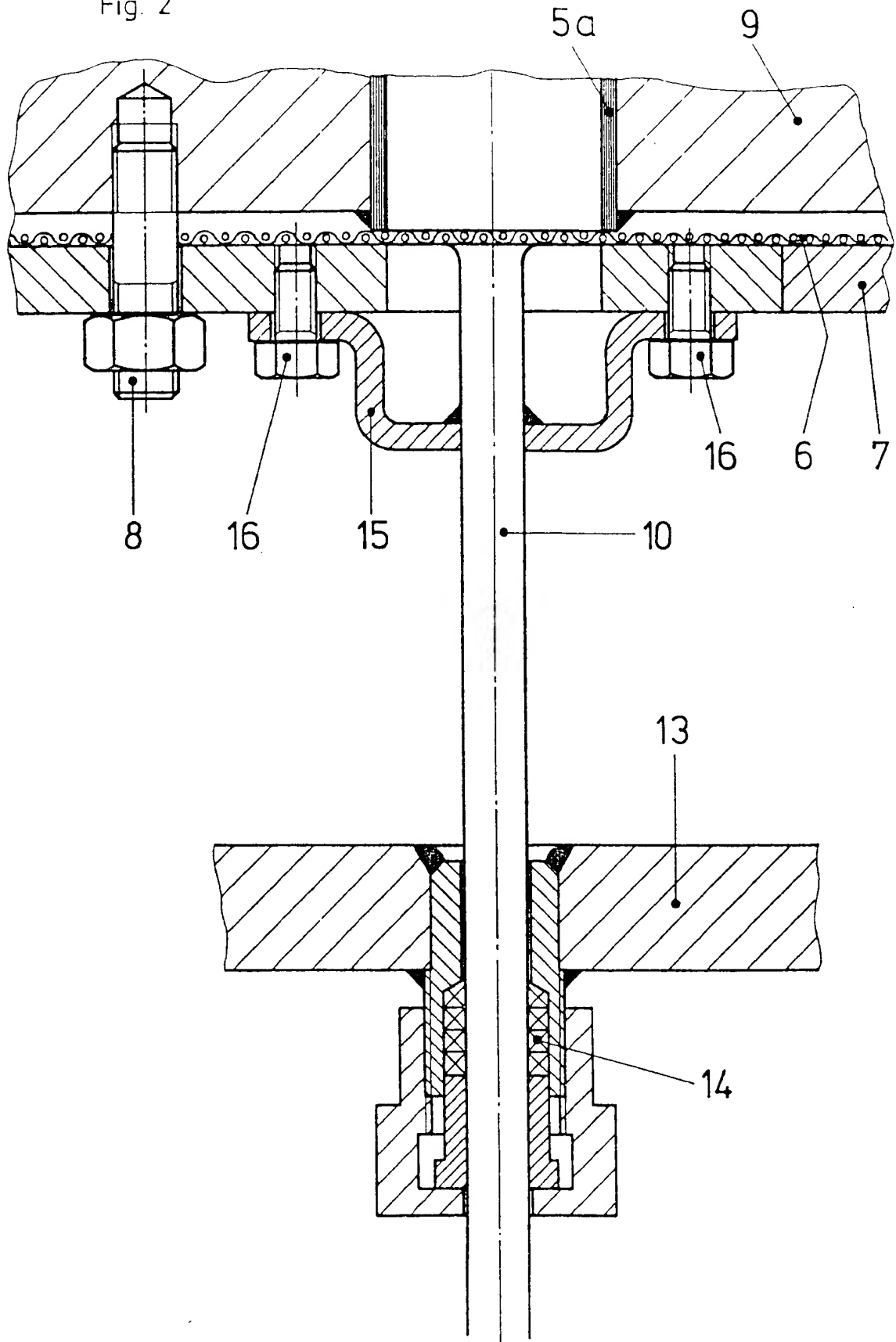


Fig. 3

- Reaktorrohr 1
○ Reaktorrohr 2
X Durchschnitt Reaktor

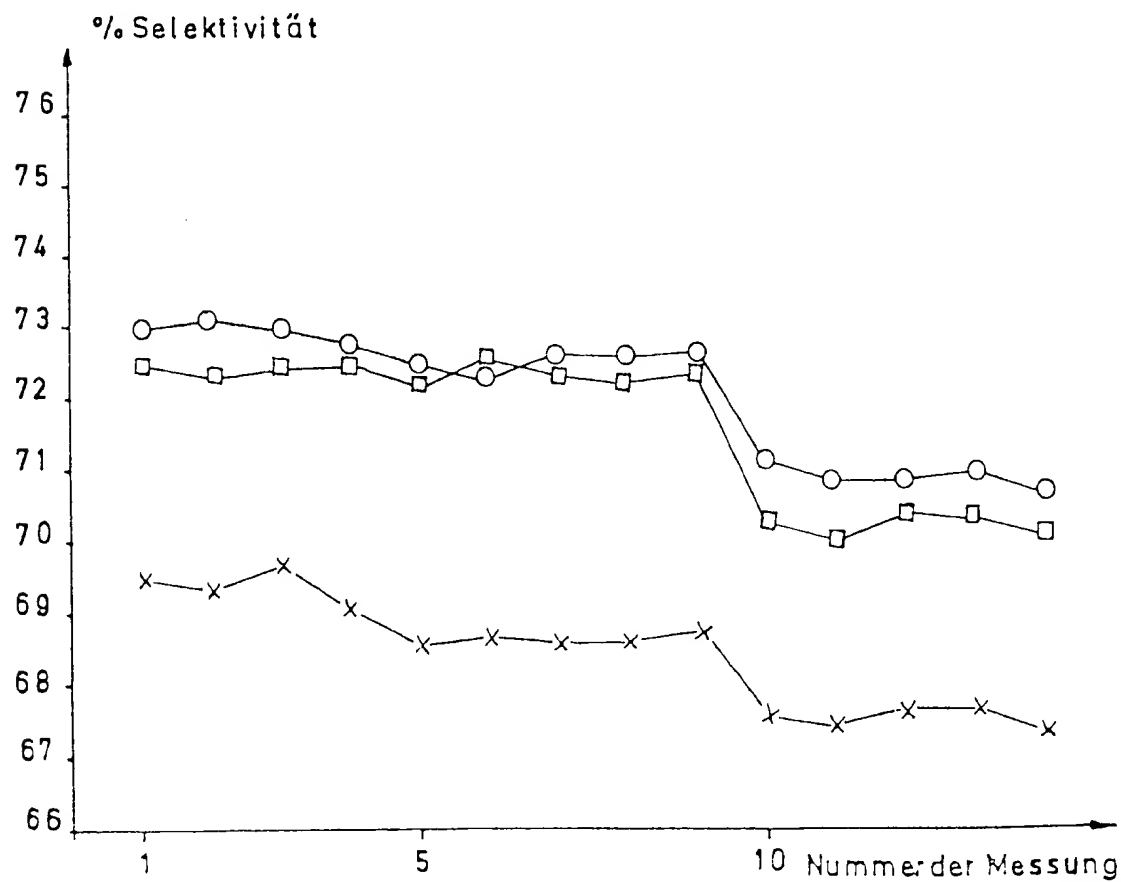
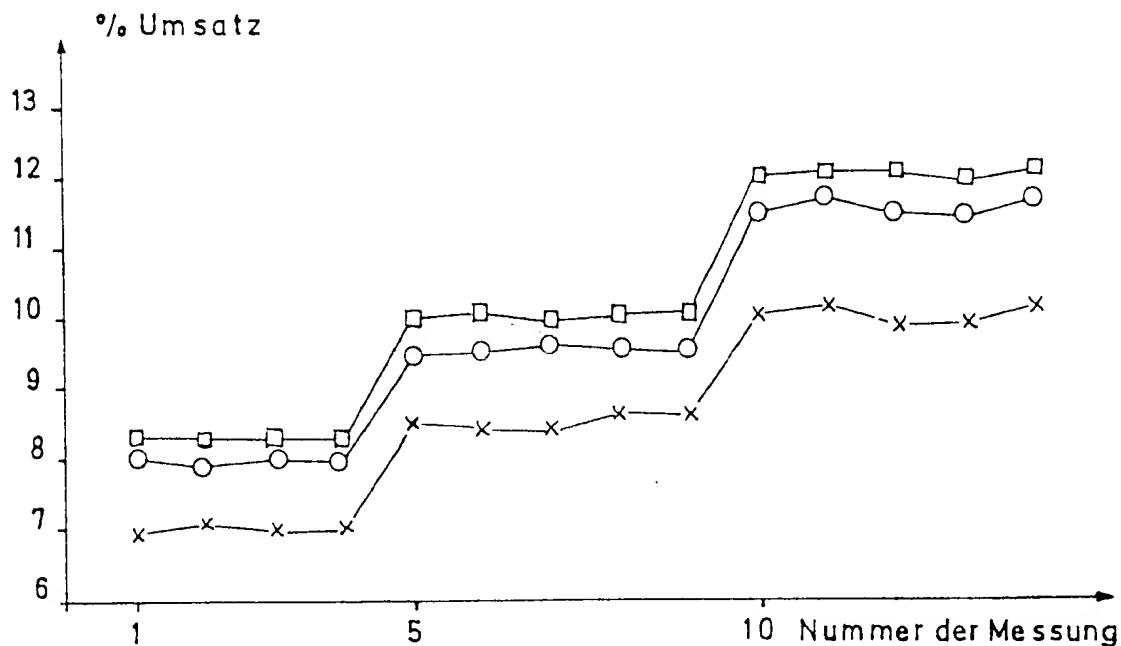


Fig. 1

